

AA

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107462

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int. Cl.

C04B 35/48
H01B 1/06
H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number : 04-334507

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 15.12.1992

(72)Inventor : ISHII TAKAO
IWATA TSUNEKAZU
TAJIMA YUKIMICHI

(30)Priority

Priority number : 04215303

Priority date : 12.08.1992

Priority country : JP

(54) OXIDE ION CONDUCTIVE BODY AND SOLID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxide ion conductive body having high ion conductivity and high mechanical strength against heat cycle by adding Sc as a main dopant and Al as a sub dopant in a specific range.

CONSTITUTION: A raw material is prepared to mix in accordance with a chemical composition expressed by a formula $(1-x-y)\text{ZrO}_2-x\text{Sc}_2\text{O}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3$ (where, $0.07 \leq (x+y) \leq 0.13$ and $0.005 \leq y \leq 0.02$), is molded into a pellet having a prescribed size and is fired in air at about 1620°C for about 60 hours to form the oxygen ion conductive body. The oxygen conductive body contains Sc as the main dopant. Since the ion radius of Sc is closer to that of Zr, the oxide ion easily moves then Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (YSZ), extremely large ion conductivity is attained at a lower temp. compared with YSZ. And Al stable in trivalent is added as the sub dopant. As a result, the ion conductivity keeps almost the property of Sc and the crystal structure stable in hexagonal system does not exhibit crystal transformation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-09528

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.06.2001

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107462

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 4 B 35/48 | B | | | |
| H 0 1 B 1/06 | A | 7244-5G | | |
| H 0 1 M 8/02 | E | 8821-4K | | |
| 8/12 | | 8821-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

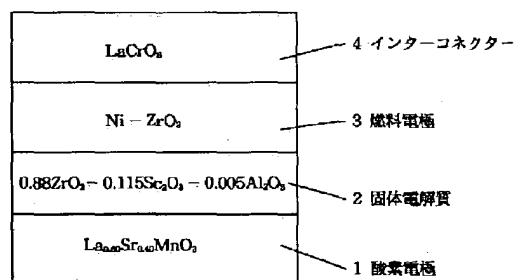
| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-334507 | (71)出願人 | 000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)12月15日 | (72)発明者 | 石井 隆生 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本 電信電話株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-215303 | (72)発明者 | 岩田 恒和 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本 電信電話株式会社内 |
| (32)優先日 | 平4(1992)8月12日 | (72)発明者 | 田嶋 幸道 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本 電信電話株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本(J P) | (74)代理人 | 弁理士 裾森 久夫 |

(54)【発明の名称】 酸素イオン導伝体及び固体燃料電池

(57)【要約】

【目的】 本発明は、YSZに比べてイオン伝導度が高く、室温と動作温度の間での構造変態がなく、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能な酸素イオン導伝体及び固体燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ なる組成物よりなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ なる組成物よりなることを特徴とする酸素イオン導伝体。

【請求項2】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ ($0.07 \leq x+y \leq 0.13$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.02$)なる組成物よりなることを特徴とする請求項1に記載の酸素イオン導伝体。

【請求項3】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ なる組成を有する酸素イオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする固体燃料電池。

【請求項4】 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ ($0.07 \leq x+y \leq 0.13$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.02$)なる組成を有する酸素イオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする請求項3に記載の固体燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素イオン導伝体及び固体燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、酸素イオン導伝体を用いた固体電解質燃料電池に関心が高まりつつある。特にエネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池はカルノー効率の制約を受けない本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特長を持っている。

【0003】固体電解質燃料電池の電解質として従来最も有望視されてきた酸素イオン導伝体である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)において十分なイオン伝導度を得るには1000℃の高温動作が必要である。

【0004】しかし、このような高温では電極界面との反応による部品寿命の劣化が激しく、そのため固体燃料電池の実用化がおくれているのが現状である。このような観点から動作温度を下げるのが望まれそのためYSZより高いイオン伝導度のイオン導伝材料の出現が望まれている。

【0005】一般にジルコニア系の酸素イオン導伝体ではドーバントのイオン半径が小さくなるほどイオン伝導度が上昇する傾向がある。これはドーバントのイオン半径が Zr^{4+} のイオン半径に近づくと、動きうる酸素イオンの活性化エネルギーが小さくなるためである。事実、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系はジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有することが知られている。

【0006】しかし、ドーバントの増加とともに結晶構造は単斜晶-菱面体-立方晶へと変化し、またイオン伝導度が最大の値をとる領域では菱面体が室温で安定となり、立方晶が安定化されない。さらに650℃以上では立方晶に構造転移するため熱サイクルによる破壊を引き起こし固体電解質材料として使用することは実用上不

可能となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はYSZに比べてイオン伝導度が高く、室温と動作温度の間での構造変態がなく、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能な酸素イオン導伝体及び固体燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の酸素イオン導伝体は、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ なる組成よりなることを特徴とする。

【0009】また、本発明の固体燃料電池は、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ なる組成よりなる酸素イオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする。

【0010】尚、上記のような酸素イオン導伝体は通常の固相反応による焼結法で得られる。

【0011】

【作用】以下に本発明の作用を本発明をなすに際して得た知見とともに説明する。

【0012】本発明者は、まず、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系のイオン導伝体を固体電解質として燃料電池に用いた場合になぜに電極との間での剥離が生ずるかの原因の解明を行った。その結果、剥離は次のような理由によって生ずるのであるとの知見を得た。

【0013】すなわち、ドーバントの増加とともに結晶構造は単斜晶-菱面体-立方晶と変化し、またイオン伝導度が最大の値をとる領域では菱面体が室温で安定となり立方晶が安定化されない。さらに650℃以上では立方晶に構造変化するため、熱膨張率の相違に基づき、熱サイクルによる破壊(剥離)を引き起こすものであると考えられる。

【0014】そこで、本発明者は、かかる相変態を防止するための手段を求めべく、幾多の実験を重ね創意探求した。ただ、注意を要した点は、相変態を防止するだけでは不十分であり、相変態を防止し得るとともに、YSZよりも高いイオン伝導度を保持せしめなければならないということである。

【0015】また、幾多の実験を重ねる過程において、本発明者はScの他に副ドーバントを添加すると安定した相構造が得られ、また、高いイオン伝導度を示す場合があることを見いだした。

【0016】そこで、さらに実験を重ねたところ、Scの一部を3価が安定なAlで置換すると立方晶構造が安定して得られることを知見した。

【0017】さらに、主ドーバントであるScと副ドーバントの合計含有量が一つの要因をなしており、ある限定された範囲内における添加量とすると、より一層高い伝導度を得る上で好ましいことを解明した。

【0018】本発明では、 $(1-x-y)ZrO_2-x$

$\text{Sc}_2\text{O}_3 - y\text{Al}_2\text{O}_3$ なる組成よりなる材料を用いる。
【0019】すなわち、本発明によって得られる酸素イオン伝導体は、主ドーパントとしてScを含有する。Scのイオン半径はZrに近いことYSZより酸素イオンが動きやすい。このためYSZに比べて低温で著しく大きなイオン伝導度を実現できる。

【0020】また、本発明では、3価が安定なAlを副ドーパントとして添加する。かかる副ドーパントによりイオン伝導度はほぼScの特性を保持し、なおかつ、結晶構造は立方晶に安定化され高温での結晶変態は現われない。この場合 Al_2O_3 は一般的な焼結助材としてではなく結晶変態の抑制として働いている。

【0021】さらに、本発明では、 $0.07 \leq x+y \leq 0.13$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.02$ とする。かかる限定された範囲における添加量とすれば、相変態がなく、より一層高いイオン伝導度を有する酸素イオン伝導体を得られる。

【0022】また本発明者は、本発明の $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結体を作製するに際し、焼結助材として、 SiO_2 を少量添加した場合にもイオン伝導度はわずかに減少するものの、その相対効果は変わらないことも解明した。

【0023】以上のような構成とすることによって、高いイオン伝導度かつ熱サイクルに対する機械的強度の強い（例えば、電極との剥離が生じない）材料を実現できる。

【0024】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】（実施例1）

$(1-x-y)\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3 - y\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0$, $y > 0$)を表1に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2*

表1

| 材料 | 伝導率 ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|--|---|
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.115\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.8×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.10\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7.1×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.08\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.04\text{Al}_2\text{O}_3$ | 6.2×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.06\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.06\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.1×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.04\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.08\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4.8×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2 - 0.02\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.10\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2.2×10^{-2} |

【0030】（実施例2）

$(1-x-y)\text{ZrO}_2 - x\text{Sc}_2\text{O}_3 - y\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.07 \leq x+y \leq 0.13$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.02$)を表2に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空气中60時間焼成を行ってイオン伝導体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータによ

*mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空气中60時間焼成を行ってイオン伝導体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、10Hz~1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

【0026】図1に $0.88\text{ZrO}_2 - 0.115\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合の室温におけるX線回折図形を示す（図1(a)）。尚、副ドーパントを含まない $0.88\text{ZrO}_2 - 0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ の場合も示す（図1(b)）。ドーパントを含まない場合、室温では菱面体相が単一相として得られる。ところが、温度を上げると650℃付近で立方晶に転移する。しかし、副ドーパントの添加により立方晶が安定化されていることがわかる。

【0027】図2にイオン伝導度の温度依存性を示す。 Al_2O_3 を添加していない $0.88\text{ZrO}_2 - 0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ では結晶構造の相転移にともないイオン伝導度が転移温度付近で不連続的に変化する（図2

(b)）。 Al_2O_3 を添加した $0.88\text{ZrO}_2 - 0.115\text{Sc}_2\text{O}_3 - 0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ ではイオン伝導度はほぼ直線的なアレリウスの関係はほぼ満足する（図2(a)）。 Al_2O_3 をドーブした場合でも800℃で $8.9 \times 10^{-2} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と優れたイオン伝導性を示す。

【0028】以下同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表1に示す。いずれの場合も800℃におけるYSZの値 2×10^{-2} より高いイオン伝導度を示し、また結晶構造は室温まで立方晶が安定化されていた。

【0029】なお、焼結助材として SiO_2 を少量添加した場合にもイオン伝導度はわずかに減少するもののその相対効果は変わらない。

り、10Hz~1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

【0031】副ドーパント Al_2O_3 により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。実施例1と同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表2に示す。

【0032】 $0.005 \leq y \leq 0.02$ においては、いずれの場合も800℃におけるYSZの値 2×10^{-2} よ

り3倍という高いイオン伝導度を示し、また結晶構造は室温まで立方晶が安定化されていた。

【0033】なお、焼結助材として SiO_2 を少量添加 *

表2

| 材料 | 伝導率($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|--|--|
| $0.88\text{ZrO}_2-0.115\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.9×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.110\text{Sc}_2\text{O}_3-0.010\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.6×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.105\text{Sc}_2\text{O}_3-0.015\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.3×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.100\text{Sc}_2\text{O}_3-0.020\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.1×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.095\text{Sc}_2\text{O}_3-0.025\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.7×10^{-2} |

【0034】(実施例3)

$(1-x-y)\text{ZrO}_2-x\text{Sc}_2\text{O}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0$, $y > 0$)を表3に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空气中60時間焼成を行ってイオン導伝体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、10Hz~1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

表3

| 材料 | 伝導率($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|--|--|
| $0.96\text{ZrO}_2-0.02\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2.4×10^{-2} |
| $0.94\text{ZrO}_2-0.04\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 3.1×10^{-2} |
| $0.92\text{ZrO}_2-0.06\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 6.2×10^{-2} |
| $0.90\text{ZrO}_2-0.08\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7.3×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.10\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7.1×10^{-2} |
| $0.86\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2.4×10^{-2} |
| $0.84\text{ZrO}_2-0.14\text{Sc}_2\text{O}_3-0.02\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2.1×10^{-2} |

【0037】(実施例4)

$(1-x-y)\text{ZrO}_2-x\text{Sc}_2\text{O}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0.07 \leq x+y \leq 0.13$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.02$)を表4に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空气中60時間焼成を行ってイオン導伝体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスメータにより、10Hz~1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

表4

| 材料 | 伝導率($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|--|--|
| $0.93\text{ZrO}_2-0.065\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 6.8×10^{-2} |
| $0.92\text{ZrO}_2-0.075\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7.5×10^{-2} |
| $0.91\text{ZrO}_2-0.085\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.8×10^{-2} |
| $0.90\text{ZrO}_2-0.095\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10.3×10^{-2} |
| $0.89\text{ZrO}_2-0.105\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10.6×10^{-2} |
| $0.88\text{ZrO}_2-0.115\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8.9×10^{-2} |
| $0.87\text{ZrO}_2-0.125\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7.2×10^{-2} |
| $0.86\text{ZrO}_2-0.135\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5.9×10^{-2} |

【0040】(実施例5) 図3は本発明の材料を用いた

※した場合にもイオン伝導度はわずかに減少するもののその相対効果は変わらない。

※【0035】副ドーパント Al_2O_3 により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。実施例1と同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表3に示す。 $x+y < 0.16$ では800℃におけるYSZの値 2×10^{-2} より高いイオン伝導度を示した。

【0036】なお、焼結助材として SiO_2 を少量添加した場合にもイオン伝導度はわずかに減少するもののその相対効果は変わらない。

※20

30★【0038】副ドーパント Al_2O_3 により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。実施例1と同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表4に示す。 $0.07 \leq x+y \leq 0.13$ では800℃におけるYSZの値 2×10^{-2} より3倍という高いイオン伝導度を示した。

【0039】なお、焼結助材として SiO_2 を少量添加した場合にもイオン伝導度はわずかに減少するもののその相対効果は変わらない。

★

50 単セルの固体燃料電池の構成例を示す図である。本実施

例の電池構成において、1は酸素電極、2は固体電解質、3は燃料電極、4はインターコネクターである。酸素電極としてはSrをドーブした LaMnO_3 を、燃料電極には Ni-ZrO_2 を、インターコネクターには LaCrO_3 を用いた。単セルの作成方法は次のとおりである。まずSrをドーブした LaMnO_3 を通常の固相反応法でセラミックスの焼結体に焼き上げ、その上にドクターブレード法により固体電解質のセラミックス薄膜を形成1600℃で焼き上げる。なお、燃料電極及びインターコネクターは単膜順次積層形成法でそれぞれ1300℃および1200℃で焼成して作る。

【0041】次に、本実施例の効果を測定例で示す。図3において、酸素電極1および燃料電極3の厚みを1mmとし、固体電解質2の厚みを0.1mmとし、インターコネクターの厚みを1mmとし、20mmφの単セルを形成した。固体電解質2の材料が $0.88\text{ZrO}_2-0.115\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合の H_2 -空気雰囲気800℃における単セルの電流（電流密度）-電圧特性を図4に示す。YSZ側の曲線が比較のために示した従来例の特性である。このようにして、本実施例は従来例より良好な電池特性すなわち電流-電圧*

*特性が得られた。同様にして本発明の材料を固体電解質として用いた場合、その電池特性はすべて従来例より良好であった。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、 $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ 系はジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有するが結晶構造の不安定性のため材料として使えなかったが第2ドーパントの工夫により従来用いられている酸素イオン導伝体YSZに比べて約4倍の伝導度を有し、しかも構造的には立方晶を室温まで安定化することにより熱サイクルに対する機械的強度が強く高温における伝導率の経時変化の小さな材料を得ることに成功した。本発明は固体燃料電池の低温動作化に大きな貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

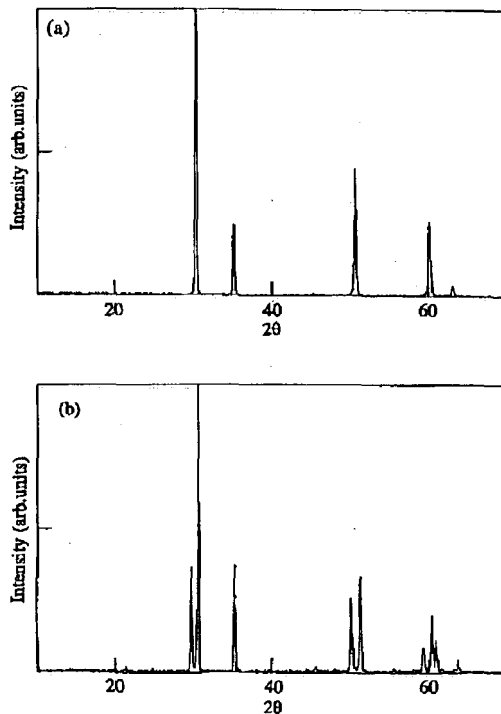
【図1】(a) $0.88\text{ZrO}_2-0.115\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のX線回折図形。

【図2】(a) $0.88\text{ZrO}_2-0.115\text{Sc}_2\text{O}_3-0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$ のイオン伝導度。

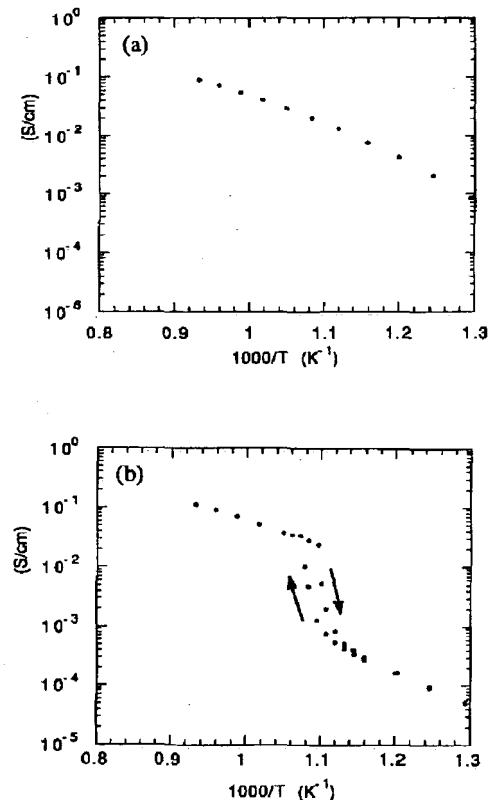
【図3】実施例5の単セルの固体燃料電池の構成図。

【図4】実施例5の単セルの電流-電圧特性図。

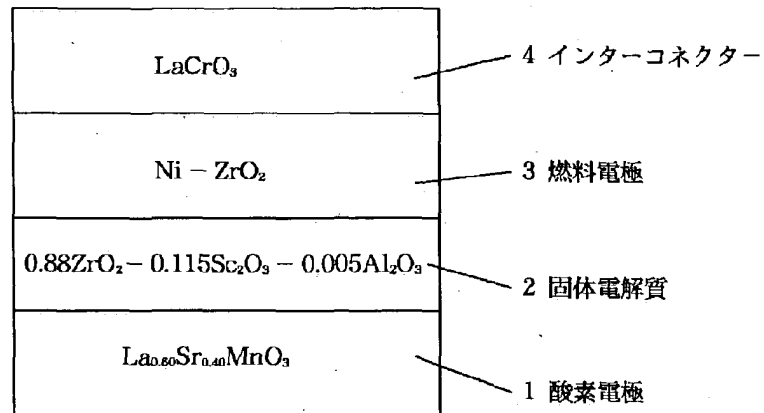
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

